

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-69759

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 41/87

識別記号

R

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-246302

(22) 出願日 平成5年(1993)9月7日

(71) 出願人 000231671

株式会社カルシード

山口県美祿市伊佐町伊佐4611番地の1

(72) 発明者 松田 健一郎

千葉県市原市五井南海岸8番4号 株式会  
社カルシード内

(72) 発明者 栗田 敬二

千葉県市原市五井南海岸8番4号 株式会  
社カルシード内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 耐消化性石灰系焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 石灰系焼結体の優れた耐熱性、耐食性等を犠牲にすることなく、耐消化性が極めて優れており、水系のバインダーを用いて成形したり、水を使用する施工方法に適用できる耐消化性石灰系焼結体及びその製造方法を提供する。

【構成】 石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜が形成されてなる耐消化性石灰系焼結体。石灰系焼結体コアの表面に、有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物を付着させたのち焼成して、石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜を形成させる耐消化性石灰系焼結体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜が形成されてなることを特徴とする耐消化性石灰系焼結体。

【請求項 2】 石灰系焼結体コアの表面に、有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物を付着させたのち焼成して、石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜を形成させることを特徴とする耐消化性石灰系焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐消化性の優れた石灰系焼結体、特に製鋼炉等に用いられる不定形耐火物又は成形耐火物として有用な耐消化性の石灰系焼結体、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石灰（カルシア、 $\text{CaO}$ ）系焼結体は、高融点を有し、脱燐、脱硫作用を有し、高温での解離酸素圧が低く、耐スポーリング性が大きい等、特に製鋼炉等に用いる耐火物として優れた性質を有している。従って、鋼の高級化、環境対策、省エネルギー等を指向する製鋼技術において、溶銑予備処理法、炉外精錬法等の過酷な条件下で利用できる耐火物として石灰系焼結体が採用されている。石灰系焼結体の形態としては、不定形耐火物（キャストابل耐火物）の骨材として使用されるクリンカーや、製鋼用耐火物やるつぼ（特に、チタンやチタン合金を熔融するためのるつぼ）のような成形体の形態を有するものが含まれる。

【0003】しかしながら、石灰系耐火物は耐消化性（耐水和性）が低いという欠点を有しているので、石灰系耐火物の耐消化性を改良することが必要であり、そのための提案が幾つかなされている。例えば、成形・焼結助剤として塩化カルシウムを添加する方法（特開昭 60-186457 号公報参照）、焼結助剤としてフッ化カルシウムを添加する方法（特開昭 61-72678 号公報参照）、石灰含有クリンカーを難溶性リン酸カルシウム塩の保護層で被覆する方法（特開昭 62-162666 号公報参照）、粒径 1~7mm の粒状の  $\text{CaO}$  のコアの表面に高融点、高耐消化性の金属酸化物の層を設けた耐消化性カルシアクリンカー（特開昭 59-213668 号公報）、高純度の水酸化カルシウムを使用して高密度のカルシア焼結体を製造する方法（特開昭 60-51658 号公報参照）などがある。

【0004】しかしながら、石灰以外の添加物を混入したり、石灰クリンカーを他の物質で被覆する方法では、被覆層が剥れたり、石灰以外の物質が熔融金属に混入して汚染する恐れがあり、その耐消化性は十分満足できるものではなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、石灰系焼結体の優れた耐熱性、耐食性等を犠牲にすることなく、耐消化性が極めて優れており、長期の保存が可能であり、水系のバインダーを用いて成形したり、水を使用する施工方法に適用できる耐消化性石灰系焼結体及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜が形成されてなることを特徴とする耐消化性石灰系焼結体である。

【0007】他の本発明は、石灰系焼結体コアの表面に、有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物を付着させたのち焼成して、石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜を形成させることを特徴とする耐消化性石灰系焼結体の製造方法である。

【0008】本発明の好適な実施態様は下記の通りである。

【0009】（1）上記の石灰系焼結体コアが、成形体又は粒状体（好ましくは、0.1~10mm の粒径を有する）である上記の耐消化性石灰系焼結体。

【0010】（2）上記の石灰系焼結体コアの見掛け気孔率が 10% 以下である上記の耐消化性石灰系焼結体。

【0011】（3）上記のジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、又はアルミン酸カルシウムの薄膜が、10~300  $\mu\text{m}$  の膜厚を有する上記の耐消化性石灰系焼結体。

【0012】（4）上記の有機ジルコニウム化合物がジルコニウムテトラアルコキシドであり、有機チタン化合物がチタン酸エステルであり、有機アルミニウム化合物がアルミン酸エステルである上記の耐消化性石灰系焼結体の製造方法。

【0013】（5）上記の有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物を有機溶媒の溶液として、石灰系焼結体コアの表面に付着させる上記の耐消化性石灰系焼結体の製造方法。

【0014】（6）上記の焼成を 450~1300℃ の温度で行う上記の耐消化性石灰系焼結体の製造方法。

【0015】本発明の耐消化性石灰系焼結体は、石灰系焼結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム（ $\text{CaZrO}_3$ ）、チタン酸カルシウム（ $\text{CaTiO}_3$ ）又はアルミン酸カルシウム（ $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ）の薄膜が形成されてなる。

【0016】本発明に於ける石灰系焼結体コアは、成形体又は粒状体のいずれの形態を有するものであってもよい。

【0017】粒状体の石灰系焼結体コアは、カルシアク

リンカーとも呼ばれるもので、石灰石の微粉碎物、水酸化カルシウム、酸化カルシウム等のような石灰質粉末を、1300～1800℃の温度で焼成して得られた焼結体（クリンカー）を必要に応じて適宜ふるい分けして得られたものである。

【0018】石灰系焼結体コア中の酸化カルシウムの含有量は70重量%以上、特に90重量%以上であることが好ましい。従って、石灰系焼結体コアの原料として高純度のカルシウム系原料を使用することもでき、またカルシウム系原料の他に、石灰系焼結体コアの30重量%以下の、好ましくは10重量%以下のマグネシア、アルミナ等の他の酸化物を含ませるようなマグネシウム系原料（例えば、ドロマイト等）、アルミニウム系原料（例えば、アルミナ、ムライト等）などを含む混合物を使用することもできる。

【0019】粒状体の石灰系焼結体コアの平均粒径は0.1～10mmであることが好ましい。また、粒状体の石灰系焼結体コアの見掛け気孔率は、10%以下であることが好ましい。石灰系焼結体コアの見掛け気孔率が上記の範囲よりも大きいと石灰系焼結体コアの焼結の程度が低くなり、また、その表面にジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜を形成させる処理を行うまで貯蔵している間に水和し易くなる恐れがある。従って、石灰系焼結体コアの見掛け気孔率はできるだけ小さい方が好ましい。なお、本明細書に於て、見掛け気孔率は、JIS Z 8807-1976に準じて測定した値である。

【0020】成形体の石灰系焼結体コアとしては、例えば、るつばや煉瓦等があり、これは一般に、酸化カルシウムの粉末を、必要に応じて焼結促進剤（例えば、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム等）と混合した後、所望の形状にプレス成形し、得られた成形体を1300～1800℃の温度で、その見掛け気孔率が所望の値になるまで焼成することによって製造することができる。

【0021】原料の酸化カルシウム粉末としては、従来石灰系焼結体の製造用原料として使用されている酸化カルシウム、例えば、焼結カルシアクリンカー、電融カルシアクリンカー等の粉碎物を特に限定することなく使用できる。成形体の石灰系焼結体コアに於いてもその酸化カルシウムの含有量は前記と同様であってよく、従って、原料として上記のような酸化カルシウムとマグネシアクリンカー粉碎物、アルミナクリンカー粉碎物等との混合物を使用することができ、更に、前記の本発明に於ける粒状体の石灰系焼結体を、必要に応じて粉碎し、ふるい分けして使用することもできる。

【0022】原料の酸化カルシウムを含む粉末は、特に、3mm以下の粒子径を有し、1.0～0.5mmの粒子径を有する粒子を10～40重量%含有し且つ0.15mm以下の粒子径を有する粒子を20～50重量%

含有する粉末であることが好ましい。原料の粉末の粒子を小さくすると成形体の石灰系焼結体コアの見掛け気孔率は小さくなるが、石灰系焼結体の物理的性質、特に熱衝撃抵抗が低下する傾向にある。石灰系焼結体コアの物理的性質を高く維持しながら同時に見掛け気孔率を小さくするために、原料の酸化カルシウムはある程度広い粒度分布を有することが好ましい。成形体の石灰系焼結体コアの見掛け気孔率は、粒状体の石灰系焼結体コアの見掛け気孔率と同様の範囲内であることが好ましい。

【0023】上記のプレス成形方法としては、一軸加圧成形方法、静水圧プレス成形方法（ラバープレス成形方法）を便利に使用することができる。成形圧は800～1500kg/cm<sup>2</sup>の静水圧で十分である。

【0024】本発明の耐消化性石灰系焼結体の表面の薄膜は、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムからなるものである。この薄膜は、例えばジルコン酸カルシウムの場合、ジルコン酸カルシウムの層と石灰系焼結体コアとが明瞭な境界面で区別されるように形成されているものよりも、この薄膜の最外面は実質的に全部ジルコン酸カルシウムからなり、ジルコン酸カルシウムの層と石灰系焼結体コアの表面との境界領域は、ジルコン酸カルシウムと該コアの酸化カルシウムとが混在した状態になっていることが好ましい。更に、ジルコン酸カルシウムの薄膜は、石灰系焼結体コアの表面に形成されている気孔内にまで入り込んで形成されていることが好ましい。本発明の耐消化性石灰系焼結体の表面の薄膜がこのような形成されていることにより、耐消化性石灰系焼結体の表面の全部を覆っている耐水性を有するジルコン酸カルシウムにより、外部からの水が耐消化性石灰系焼結体の内部に浸入することを防ぎ、この薄膜とコアとの結合力を高め薄膜が剥離することを十分防ぐことができる。チタン酸カルシウム及びアルミン酸カルシウムについても同様である。この薄膜の厚さは、10～300μmであることが好ましい。薄膜の厚さが上記範囲よりも薄いと耐消化性石灰系焼結体の耐消化性が低下する傾向があり、薄膜の厚さを上記範囲よりも厚くしても耐消化性石灰系焼結体の耐消化性のより以上の向上は殆どなく、機械的強度や耐熱性が低下する恐れがある。

【0025】本発明の耐消化性石灰系焼結体は、上記のような構成を有していることにより、表面の耐水性の優れたジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜により石灰系焼結体コアが水分と接触することが防止されるので耐消化性が極めて優れており、石灰系焼結体コアにはその耐熱性を低下させるような夾雑物が含まれていないので石灰系焼結体の本来の耐熱性、耐食性等をそのまま維持しているという優れた特徴を有するものである。従って、本発明の耐消化性石灰系焼結体は、特に過酷な条件下でも使用することができる不定形耐火物又は成形耐火物として有利に使用

することができる。

【0026】更に、本発明の粒状体の耐消化性石灰系統結体は、上記のように耐消化性に優れているために、水系のバインダーを用いて成形することができ、また水を使用する不定形耐火物の施工方法に於いても使用することができるという優れた特徴を有している。

【0027】本発明の耐消化性石灰系統結体は、他の本発明の耐消化性石灰系統結体の製造方法により容易に製造することができる。

【0028】本発明の耐消化性石灰系統結体の製造方法は、石灰系統結体コアの表面に、有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物を付着させたのち焼成して、石灰系統結体コアの表面に、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜を形成させることを特徴とする耐消化性石灰系統結体の製造方法である。

【0029】本発明の耐消化性石灰系統結体の製造方法に於いて使用する石灰系統結体コアは、耐消化性石灰系統結体について前記した石灰系統結体コアと同じものである。

【0030】本発明の耐消化性石灰系統結体の製造方法に於いて使用する有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物及び有機アルミニウム化合物は、常温で液体であるものか、又は酸化カルシウムに対して不活性である有機溶媒に可溶性であるものが好ましい。また、その取り扱いの容易さの面から空気中で水分により分解されたり、発火したりすることがなく比較的安定であるものが好ましい。

【0031】有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラアルコキシド、ジルコニウムクロルアルコキシド、ジルコニウムフェノキシド等のジルコニウムアルコキシド類、シクロペンタジエニルジルコニウム化合物、テトラキスアセチルアセトナトジルコニウムのようなジルコニウムのキレート錯体が好ましく、特にジルコニウムテトラアルコキシド  $[Zr(OR)_4]$  (Rは好ましくは炭素数1～6のアルキル基である) (例えば、ジルコニウムテトライソプロポキシド) が好ましい。

【0032】有機チタン化合物としては、チタン酸エステル(チタンテトラアルコキシド)(その二量体を含む)、チタントリアルコキシド、チタンクロルアルコキシド等のチタンアルコキシド類、シクロペンタジエニルチタン化合物類、アセチルアセトナトチタンのようなチタンのキレート錯体等が好ましく、特にチタン酸エステルが好ましい。チタン酸エステルは式： $Ti(OR)_4$

(Rは好ましくは炭素数1～6のアルキル基又はアリール基である)で表わされる化合物で、例えば、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトラ(2-エチル)ヘキシル等及びその二量体が挙げられる。

【0033】有機アルミニウム化合物としては、式：

$[Al(OR)_3]_n$  (Rは好ましくは炭素数1～6のアルキル基又はアリール基であり、nは3～5である)で表わされるアルミン酸エステルが好ましく、例えば、アルミン酸トリイソプロピル、アルミン酸トリエチル等のオリゴマーが挙げられる。

【0034】これらの有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物は単独でもまた混合物でも使用することができる。

【0035】これらの有機ジルコニウム化合物、有機チタン化合物又は有機アルミニウム化合物には、固体状のもの及び液状のものがある。これらの有機金属化合物を石灰系統結体コアの表面に付着させる方法としては、液状の有機金属化合物をそのまま塗布してもよいが、一般的にはこれらの有機金属化合物を有機溶媒に溶解した溶液にして、石灰系統結体コアの表面に適当な方法、例えば、石灰系統結体コアの表面に有機金属化合物の溶液をスプレーする方法や、有機金属化合物の溶液中に石灰系統結体を浸漬させる方法等により付着させることが好ましい。

【0036】これらの有機金属化合物の付着量は、後の焼成工程でこれらの有機金属化合物と酸化カルシウムとの反応で生成したジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜の厚さが、10～300  $\mu m$  になるような量であることが好ましい。

【0037】上記のような有機金属化合物を溶解させるための有機溶媒としては、使用する有機金属化合物を溶解し、更に使用する有機金属化合物及び石灰系統結体コアの成分、特に酸化カルシウムに対して不活性である有機溶媒であればどのような有機溶媒であってもよい。このような有機溶媒として一般的に例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類等が好ましい例として挙げられるが、石灰系統結体コアへの濡れ性及び浸透性並びに環境上の問題及び経済性等の点から、エタノールが特に好ましい。有機溶媒溶液中の上記の有機金属化合物の含有量は、一般に10～70重量%であることが好ましい。

【0038】本発明の耐消化性石灰系統結体の製造方法に於いては、前記のように石灰系統結体コアの表面に有機金属化合物を付着させ、必要に応じて乾燥して有機溶媒を除去した後、石灰系統結体コアを焼成して、有機金属化合物と酸化カルシウムとを反応させることにより、石灰系統結体コアの表面に使用した有機金属化合物に対応して、ジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜を形成させる。この焼成温度は使用する有機金属化合物の種類により変わるが、一般的に450～1300℃の範囲内であることが好ましい。焼成温度が上記範囲よりも低いと有機金属化合物と酸化カルシウムとの反応が遅く不十分である恐れがあ

り、また上記範囲よりも高くしてもジルコン酸カルシウム等の薄膜の性質が顕著に向上する傾向はなく、焼成コストの増加になるだけである。

【0039】本発明の耐消化性石灰系焼結体の製造方法により、石灰系焼結体コアの表面全体に実質的に均一なジルコン酸カルシウム、チタン酸カルシウム又はアルミン酸カルシウムの薄膜が形成された、前記のような優れた特長を有する本発明の耐消化性石灰系焼結体を容易に製造することができる。

【0040】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0041】【実施例1】炭酸カルシウムを1800℃の温度で焼成した後、粉碎して製造した粉末状のカルシアクリンカー（化学組成、CaO：99.9重量%以上、MgO：0.02重量%以下、SiO<sub>2</sub>：0.01重量%以下、粒度：粒径3mm～1mmのもの10重量%、粒径1mm未満～0.5mmのもの20重量%、粒径0.5mm未満～0.15mmのもの30重量%、粒径0.15mm未満のもの40重量%）を酸化カルシウム粉末として使用し、これからラバープレスを使用して1000kg/cm<sup>2</sup>の静水圧でプレス成形して、板状成形品を製造した。

【0042】この板状成形品を、焼成炉中で1600℃で10時間焼成して、板状の石灰系焼結体コア（20mm×20mm×5mm）を製造した。この石灰系焼結体コアの見掛け気孔率は1.8%であった。

【0043】得られた石灰系焼結体コアを、40重量%のジルコニウムテトライソプロポキシドを含むジルコニウムテトライソプロポキシドのエタノール溶液中に10分間浸漬した後取り出して、約50℃で乾燥してエタノールを蒸発除去した。

【0044】次いでこのジルコニウムテトライソプロポキシドを表面に含浸させた石灰系焼結体コアを、500℃で空気中で1時間焼成して、耐消化性石灰系焼結体を製造した。薄膜X線回折法により、得られた耐消化性石灰系焼結体は、石灰系焼結体の表面全体に膜厚70～100μmのジルコン酸カルシウムの層が形成されたものであることが確認された。

【0045】この耐消化性石灰系焼結体を、常温で飽和水蒸気中に3か月間放置することによってその耐消化性を評価したところ、耐消化性石灰系焼結体の平面部には変化が見られず、角部に於いて僅かに粉末状の水酸化カルシウムが生じていたことが観察され、この耐消化性石灰系焼結体が優れた耐消化性を有することが確認された。

【0046】【実施例2】実施例1に於けると同様にして調製したジルコニウムテトライソプロポキシドを表面に含浸させた石灰系焼結体コアを、1000℃で空気中で1時間焼成して、耐消化性石灰系焼結体を製造した。

薄膜X線回折法により、得られた耐消化性石灰系焼結体は、石灰系焼結体の表面全体に膜厚70～100μmのジルコン酸カルシウムの層が形成されたものであることが確認された。

【0047】この耐消化性石灰系焼結体を、常温で飽和水蒸気中に3か月間放置することによってその耐消化性を評価したところ、耐消化性石灰系焼結体の平面部及び角部のいずれに於いても変化は全く観察されず、この耐消化性石灰系焼結体が極めて優れた耐消化性を有することが確認された。

【0048】【比較例1】実施例1に於けると同様にして調製した石灰系焼結体コアをそのまま、常温で飽和水蒸気中に3か月間放置した。石灰系焼結体コアには酸化カルシウムの水和によりクラックが入り、水酸化カルシウムの粉状物が多量に生じており、耐消化性が劣ることが確認された。

【0049】【実施例3】石灰系焼結体コアとして実施例1に於けると同様にして製造した粒径1～3mmのカルシアクリンカーを、40重量%のジルコニウムテトライソプロポキシドを含むジルコニウムテトライソプロポキシドのエタノール溶液中に10分間浸漬した後取り出して、約50℃で乾燥してエタノールを蒸発除去した。

【0050】次いでこのジルコニウムテトライソプロポキシドを表面に含浸させた石灰系焼結体コアを、1000℃で空気中で1時間焼成して、粒状の耐消化性石灰系焼結体を製造した。薄膜X線回折法により、得られた耐消化性石灰系焼結体は、石灰系焼結体の表面全体に膜厚70～100μmのジルコン酸カルシウムの層が形成されたものであることが確認された。

【0051】この粒状の耐消化性石灰系焼結体を、アルミナ系不定形耐火物に50重量%混合した後、水と混合して得られたスラリーを、10mm×10mm×100mmの型を5個並べた型内に流し込んで固化させた。固化後石灰系焼結体の水和による膨張は観察されなかった。

【0052】【比較例2】実施例3で使用したカルシアクリンカーをジルコニウムテトライソプロポキシドのエタノール溶液で処理することなく、アルミナ系不定形耐火物に50重量%混合した後、水と混合して得られたスラリーを、実施例3で使用したものと同様の型内に流し込んで固化させた。固化する過程で石灰系焼結体は水和により膨張した。

【0053】

【発明の効果】本発明の耐消化性石灰系焼結体は、石灰系焼結体の優れた耐熱性、耐食性等を犠牲にすることなく、耐消化性が極めて優れており、長期の保存が可能であり、水系のバインダーを用いて成形したり、水を使用する施工方法に適用できるという顕著な効果を奏するものである。

【0054】また、本発明の耐消化性石灰系焼結体の製



(6)

特開平 7 - 6 9 7 5 9

9

10

造方法は、上記のような優れた耐消化性石灰系焼結体を\* \* 容易に製造することができる方法である。